

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 172 389 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.7: **C08G 18/69**, C08G 18/08,
C08G 18/12, C09D 175/14

(21) Anmeldenummer: 01115622.1

(22) Anmeldetag: 03.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.07.2000 DE 10033851

(71) Anmelder: Solutia Austria GmbH
8402 Werndorf (AT)

(72) Erfinder:
• Schafheutle, Markus A., Dr.
8044 Graz (AT)
• Arzt, Anton
8430 Neutillitsch (AT)

- Burkl, Julius
8053 Graz (AT)
- Glettler, Martina
8041 Graz (AT)
- Meisner, Ursula
8041 Graz (AT)
- Petritsch, Gerlinde
8054 Graz (AT)
- Wango, Jörg
8142 Wundschuh (AT)

(74) Vertreter: Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark
Kalle-Albert, Gebäude H391 Rheingastrasse
190-196
65174 Wiesbaden (DE)

(54) Wässrige Polyurethandispersionen enthaltend Polybutadien-Bausteine

(57) Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen, herstellbar durch Umsetzung von Polydienen **A**, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, Polyolen **B**, die mindestens eine Säuregruppe tragen, multifunktionellen Isocyanaten **C** und Kettenverlänge-

rungsmitteln **D**, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen der Polyole **B** zu einem Anteil von 60 bis 95 % neutralisiert sind, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Erzeugung von elastischen Beschichtungen.

EP 1 172 389 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige Polyurethandispersionen, die Polybutadien-Bausteine enthalten, und die erhältlich sind durch Umsetzung von mehrfunktionellen Isocyanaten, funktionalisierten Polybutadienen und funktionalisierten hydrophilen Agenzien, wobei die funktionellen Gruppen der beiden letztgenannten Edukte mit Isocyanaten unter Bildung von kovalenten Bindungen reagieren.

[0002] Zur Beschichtung von flexiblen Substraten und zur Herstellung elastischer Beschichtungen ist es wünschenswert, Beschichtungsfilme mit niedriger Glastemperatur herstellen zu können.

[0003] Polyurethandispersionen, die von Polybutadien abgeleitete Strukturen enthalten, sind bereits bekannt. In der US-A 5,672,653 werden anionische Polyurethandispersionen beschrieben, die hergestellt werden aus hydroxyfunktionellen Polybutadienen, gegebenenfalls in Kombination mit anderen weniger hydrophoben Polyolen, aliphatischen Isocyanaten wie beispielsweise Isophorondiisocyanat und einem Diol, das Säuregruppen enthält, wie Dimethylolpropionsäure. Dabei wird aus diesen Edukten zunächst ein Präpolymer hergestellt, das mit einem tertiären Amin neutralisiert wird, wobei eine zur Neutralisation ausreichende Menge des Neutralisierungsmittels zugesetzt wird, diesem neutralisierten Präpolymer wird erst Wasser und dann ein Kettenverlängerungsmittel zugesetzt. Diese Polyurethan-Dispersionen enthalten jedoch stets Reste des als Lösungsmittels verwendeten N-Methylpyrrolidon, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit nicht vollständig zu entfernen ist. Bei Kombination mit den weniger hydrophoben Diolen ergeben sich Beschichtungen, deren Hydrolysefestigkeit nicht ausreichend ist. Auch ist die Stabilität der gebildeten Präpolymeren nicht befriedigend: sie weisen bereits von sich aus eine hohe Viskosität auf und vergelen innerhalb kurzer Zeit.

[0004] Die FR-A 2 776 662 hat sich zur Aufgabe gemacht, diese Unzulänglichkeiten zu verbessern. Dabei wird im ersten Schritt das Säuregruppen enthaltende Diol mit der stöchiometrischen Menge eines Neutralisationsmittels neutralisiert, anschließend in Methyläthylketon gelöst und mit einem Polyisocyanat sowie einem Polydiol mit endständigen Hydroxylgruppen umgesetzt, wobei die Zahl der Isocyanatgruppen die der Hydroxylgruppen übertrifft, im dritten Schritt wird das Präpolymer in Wasser dispergiert, anschließend wird ein Kettenverlängerer vom Diamintyp zugefügt und dann das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene Präpolymer des zweiten Schrittes ist erheblich niederviskoser und vergelt nicht wie das der genannten US-Schrift, zeigt jedoch auch einen erheblichen Anstieg der Viskosität auf das 24fache innerhalb von 14 Tagen Lagerzeit. Das leichter flüchtige Lösungsmittel Methyläthylketon läßt sich nahezu vollständig entfernen.

[0005] In den Untersuchungen, die der vorliegenden Erfindung zugrundelagen, wurde nun gefunden, daß die Stabilität der erhaltenen Polyurethan-Dispersionen bei Lagerung noch verbessert werden kann, indem das Säuregruppen enthaltende Diol nur zum Teil neutralisiert wird. Dank dieser verbesserten Stabilität auch des Präpolymeren läßt sich die Kettenverlängerung bei erhöhter Temperatur durchführen, ohne daß eine Vergelung zu befürchten ist. Die bei der Kettenverlängerung auftretenden Wärmetönung unterstützt in Verbindung mit der ohnehin höheren Temperatur die Destillation des Lösungsmittels, so daß ein geringerer Lösungsmittelgehalt - und wegen der gleichzeitigen Entfernung eines Teils des Wassers - ein höherer Festkörper-Massenanteil ohne zusätzlichen Energieaufwand erreicht werden kann. Trotz dem höheren Festkörper-Massenanteil sind die erhaltenen Dispersionen lagerstabil und zeigen keinen Viskositätsanstieg bei Lagerung.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher lagerstabile Polyurethan-Dispersionen, herstellbar durch Umsetzung von Polydiolen A, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, Polyolen B, die mindestens eine Säuregruppe tragen, mehrfunktionellen Isocyanaten C und Kettenverlängerungsmitteln D, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole B zu einem Anteil von 60 bis 95 % neutralisiert sind.

[0007] Bevorzugt wird die Neutralisation der Polyole B vor der Umsetzung mit den Isocyanaten C vorgenommen. Der Anteil der neutralisierten Säuregruppen von B beträgt bevorzugt 65 bis 90, insbesondere 70 bis 85 %.

[0008] Die Polydiene A sind insbesondere Telechele, d. h. sie tragen reaktive Gruppen an den Kettenenden. Bevorzugt sind Polydiene mit zwei reaktiven Gruppen, die ausgewählt sind aus Hydroxylgruppen, Aminogruppen oder Mercaptogruppen, und die mit Isocyanaten unter Bildung von Urethanen, Harnstoffen oder Thiourethanen reagieren. Sie werden hergestellt insbesondere durch radikalisch initiierte Polymerisation von aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Verbindungen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Als Initiator werden solche Radikalbildner eingesetzt, die beispielsweise Hydroxylgruppen am Kettenende erzeugen, wie Wasserstoffperoxid, oder Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-(2-hydroxyäthyl)-propionamid). Eine andere Weise zur Erzeugung der Polydiene ist die anionische Polymerisation, beispielsweise gestartet mit Dillithium-naphthalin. Bei Abbruch der Polymerisation läßt sich die Endgruppe durch geeignete Wahl der Abbruchmittel bestimmen. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind besonders Diene, wie Butadien, Isopren, Chloropren, 1,3-Pentadien und Cyclopentadien, diese lassen sich auch in Mischung copolymerisieren. Besonders bevorzugt werden Polybutadiene mit 2 Hydroxylgruppen als Endgruppen, insbesondere solche mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von ca. 1000 bis 15 000 g/mol.

[0009] Als Polyole B mit mindestens einer Säuregruppe werden Dihydroxycarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Bishydroxymethylpropionsäure und Bishydroxymethyllessigsäure oder Weinsäure bevorzugt. Ebenso geeig-

net sind beispielsweise Dihydroxysulfonsäuren wie N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-2-aminoäthansulfonsäure und N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-3-amino-2-hydroxypropansulfonsäure. Anstelle der Polyole B oder in Mischung mit ihnen lassen sich auch Amine mit mindestens zwei primären oder sekundären Aminogruppen oder Mercaptane mit mindestens zwei Mercaptogruppen und jeweils mindestens einer Säuregruppe einsetzen, Beispiele sind Diaminocarbonsäuren wie Ornithin oder Dimercaptosulfonsäuren wie 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure, Beispiele für Moleküle mit gemischten mit Isocyanat reaktive Gruppen sind Serin (-OH und -NH₂) und Cystein (-SH und -NH₂).

[0010] Die multifunktionellen Isocyanate C sind bevorzugt aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Isocyanate wie 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 2,2,4,- und 2,4,4-Trimethylhexandiisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) und Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan (HMDI). Es lassen sich auch solche gemischt aromatisch-aliphatischen Isocyanate einsetzen, bei denen die Isocyanatgruppe an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden ist, wie z. B. Tetramethylxylylen-diisocyanat. Gleichfalls geeignet sind die durch partielle Reaktion mit Alkoholen und nachfolgende Addition gebildeten Allophanate und die durch partielle Reaktion mit Wasser und nachfolgende Addition gebildeten Biurete, sowie die durch Trimerisieren gebildeten Isocyanurate und die durch Reaktion mit mehrwertigen Alkoholen wie z. B. Trimethylolpropan gebildeten Addukte. Weniger bevorzugt, aber ebenfalls für die Erfindung geeignet sind aromatische Isocyanate, soweit sie in Mischung mit den bevorzugten (cyclo)aliphatischen Isocyanaten eingesetzt werden, insbesondere Diisocyanate wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren technische Gemische (TDI), sowie 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Diisocyanatonaphthalin und Triphenylmethantriisocyanat, sowie die von diesen abgeleiteten Isocyanurate, Uretidione, Allophanate und Biurete.

[0011] Geeignete Kettenverlängerungsmittel D sind Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen, die in wäßriger Lösung oder Dispersion schneller mit dem Isocyanat reagieren als Wasser. Darunter fallen insbesondere Amine mit mindestens zwei primären oder sekundären oder mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Aminogruppe, sowie Dimercaptane und Aminomercaptane mit einer primären oder sekundären Aminogruppe. Bevorzugt werden lineare und verzweigte aliphatische Diamine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen wie Äthylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan und Neopentandiamin.

[0012] Als Lösungsmittel lassen sich vor allem solche organischen Verbindungen verwenden, die ein ausreichendes Lösevermögen und eine Siedetemperatur unter ca. 120 °C aufweisen, und die nicht selber mit Isocyanaten reagieren. Bevorzugt werden Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Diäthylketon. Ebenso einsetzbar sind Ester von aliphatischen Alkoholen mit (aliphatischen) Carbonsäuren, wie Äthylacetat, Isopropylacetat, Propylacetat, Isobutylacetat und Dimethylcarbonat.

[0013] Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen werden hergestellt, indem eine Mischung der Polydiene A und der Säuregruppen-haltigen Polyole B in einem inerten Lösungsmittel vorgelegt wird, auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 30 bis 100 °C, bevorzugt 50 bis 90 °C, und insbesondere 60 bis 80 °C erwärmt wird. Das Neutralisationsmittel für die Komponente B wird gleichzeitig mit dieser zugegeben oder es wird zunächst eine Lösung der Komponente A in dem Lösungsmittel hergestellt, zu der dann das Neutralisationsmittel zugesetzt und anschließend erst das Polyol B hinzugefügt wird. Die Menge des Neutralisationsmittels wird dabei so bemessen, daß 60 bis 95 % der Säuregruppen des Polyols B, bevorzugt 65 bis 90, besonders bevorzugt 70 bis 85 % der Säuregruppen, neutralisiert werden. Zu der Lösung des neutralisierten Polyols B und des Polydiens A wird anschließend bei der oben genannten Reaktionstemperatur das Isocyanat C zugesetzt. Dabei findet üblicherweise ein weiterer Anstieg der Reaktionstemperatur statt. Die Reaktionsmischung wird dann solange bei der gewählten Temperatur unter guter Durchmischen belassen, bis der gewünschte Polymerisationsgrad (bestimmt über den Staudinger-Index J₀ des gebildeten Präpolymeren) erreicht ist. Dann wird das Präpolymer in Wasser dispergiert, wobei (bevorzugt) sowohl Wasser zu der Harzlösung zugesetzt werden kann oder umgekehrt (weniger bevorzugt) die Harzlösung in Wasser eingerührt wird. Es ist bevorzugt, das Wasser auf die Reaktionstemperatur oder auf eine Temperatur höchstens 20 °C unter der Reaktionstemperatur, also auf eine Temperatur von ca. 60 °C bis ca. 95 °C, zu erwärmen. Während dieses Mischungsvorgangs wird bevorzugt bereits damit begonnen, die azeotrope Mischung aus Wasser und dem eingesetzten Lösungsmittel abdestillieren. Sobald die Mischung vollständig ist (d. i. sobald die gesamte Wassermenge in die Harzlösung homogen eingerührt worden ist bzw. die gesamte Harzlösung in das Wasser homogen eingerührt ist), wird das Kettenverlängerungsmittel D zugefügt. Durch die Reaktion des Kettenverlängerungsmittels mit den im Präpolymeren noch vorhandenen Isocyanatgruppen ergibt sich eine weitere Wärmetönung, die die Destillation des Azeotrops unterstützt. Die Reaktionsmischung wird dann weiter beheizt, bis das gesamte eingesetzte Lösungsmittel abdestilliert ist, und eine Dispersion des gebildeten Polyurethans in Wasser verbleibt. Durch Zusatz von weiterem Wasser oder durch Fortsetzen der Destillation kann der Festkörper-Massenanteil auf den gewünschten Wert (bevorzugt ca. 50 % oder mehr) eingestellt werden.

[0014] Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich insbesondere als Bindemittel für physikalisch trocknende Klarlacke und Mattlacke verwenden. Sie bilden nach dem Trocknen zähelastische Filme mit guter Kratzfestigkeit und

mechanischer Beständigkeit sowie geringer Wasseraufnahme. Die so gebildeten Filme lassen sich wegen ihrer hohen Zähigkeit und hohen Weiterreißfestigkeit verbunden mit der die Adhäsion übertreffende Kohäsion als Ganzes von damit beschichteten Substraten abziehen. Dickere Beschichtungen, die durch aufeinanderfolgendes mehrfaches Auftragen hergestellt werden, neigen nicht zum Delaminieren. Von besonderem Vorteil ist die gute chemische und physikalische Beständigkeit.

[0015] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

10 Beispiel 1

[0016] In einem 2 l-Flaskolben wurden 302,3 g Polybutadiendiol (@ PolyBD R45HT, Atofina) vorgelegt und in 340 g Methyläthylketon (MEK) gelöst. Zu dieser Mischung wurden 9,5 g Triäthylamin und 17,9 g Dimethylpropionsäure zugegeben und gelöst. Dabei wurde die Mischung auf 70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde zu der klaren Lösung 89,9 g Isophorondiisocyanat hinzugegeben. Dabei erwärmte sich die Mischung auf 80 °C. Diese Temperatur wurde so lange gehalten, bis der Staudinger-Index J_0 ("Grenzviskositätszahl") des Polyurethans, gemessen in einer Lösung von Methyläthylketon und Chloroform bei 20 °C, wobei zunächst durch Zusatz von Methyläthylketon auf einen Konzentration von 50 g in 100 g Lösung verdünnt wurde, und anschließend durch Zugabe von Chloroform bis zu einer Konzentration von 1 g in 100 g Lösung weiter verdünnt wurde, einen Wert von 24,5 cm³/g erreicht hatte. Dann wurde die Harzlösung in 708 g zuvor auf 80 °C erwärmten Wasser innerhalb von 5 bis 10 min dispergiert. Während der Dispergierung wurde damit begonnen, das entstehende Azeotrop MEK/Wasser abzudestillieren. Gleich nach Ende der Wasserzugabe wurde innerhalb von ca. 5 min eine Lösung aus 6,8 g Äthylendiamin in 60 g Wasser zudosiert. Dabei trat eine Wärmetönung auf, die zu einer Steigerung der Temperatur um ca. 3 bis 4 °C führte, und die die Destillation des Azeotrops stark förderte. Die Destillation wurde danach unter gelindem Zuheizen so lange fortgesetzt, bis insgesamt 340 g MEK und 360 g Wasser abdestilliert waren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man eine weißlich opake Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 50 % und einer Viskosität von ca. 500 bis 1000 mPa·s. Der pH-Wert dieser Dispersion lag bei ca. 7,5.

[0017] Die gemäß der Erfindung hergestellte Dispersion hatte eine ausgezeichnete Lagerstabilität und zeigte während einer Lagerzeit von bis zu 28 Tagen keinen Viskositätsaufbau und kein Vergelen. Die Viskosität der Dispersion unmittelbar nach der Herstellung betrug ca. 700 mPa·s, nach 7 Tagen wurde ca. 600 mPa·s, nach 14 Tagen ca. 550 mPa·s, und nach 28 Tagen ca. 560 mPa·s gemessen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel, gemäß der Anmeldung FR 2776662, Bsp. A)

[0018] In einem 2 l-Flaskolben wurden 11,1 g Dimethylpropionsäure, 8,4 g Triäthylamin, 0,4 g Dibutylzinnlaurat und 200 g Methyläthylketon gemischt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. 243 g @ PolyBD R 45 HT, die vor der Zugabe eine Stunde bei 80 °C unter vermindertem Druck (5 mbar = 5 hPa = 500 Pa) von gelösten Gasen befreit worden waren, wurden auf ca. 40 °C abgekühlt, dieser Masse wurde dann die im ersten Schritt hergestellte Lösung aus Dimethylpropionsäure, Triäthylamin und Methyläthylketon nebst Katalysator zu gesetzt, gemeinsam mit weiteren 290 g des Lösungsmittels MEK. Der homogenisierten Mischung wurde sodann 64,2 g Isophorondiisocyanat zugesetzt, dabei wurde die Mischung bis zum Sieden des Lösungsmittels MEK erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

[0019] Das gebildete Präpolymer zeigt eine niedrige Viskosität von ca. 30 mPa·s unmittelbar nach der Herstellung, die Viskosität steigt bei der Lagerung deutlich an und erreicht nach einer Woche ca. 85 mPa·s und nach 2 Wochen ca. 735 mPa·s.

[0020] In eine Vorlage von 247 g Wasser bei Raumtemperatur wurde das Präpolymer während 90 Minuten unter intensivem Rühren zugetropft. Anschließend wurden 1,93 g Hydrazinhydrat gleichfalls unter gutem Rühren zugetropft; es wurde ca. 5 Minuten nachgerührt. Das Lösungsmittel MEK wurde durch Abdestillieren unter vermindertem Druck an einem Rotationsverdampfer entfernt, die zurückgebliebene Dispersion wurde durch ein Filtertuch (100 µm Porenweite) filtriert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörper-Massenanteil von ca. 35 % auf.

Ergebnis des Vergleichs: Die Polyurethandispersionen gemäß der vorliegenden Erfindung lassen sich mit einem deutlich höheren Festkörper-Massenanteil herstellen, ohne daß bei Lagerung Probleme durch Viskositätsanstieg oder Sedimentation auftreten. Anstelle des (toxischen) Hydrazins lassen sich erfindungsgemäß Diamine als Kettenverlängerungsmittel einsetzen. Ersetzt man im Vergleichsbeispiel 2 das Hydrazinhydrat durch Äthylendiamin, so neigt die erhaltene Dispersion selbst bei dem geringeren Festkörper-Massenanteil zum Vergelen.

Patentansprüche

1. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen, herstellbar durch Umsetzung von Polydienen A, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, Polyolen B, die mindestens eine Säuregruppe tragen, multifunktionellen Isocyanaten C und Kettenverlängerungsmitteln D, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Säuregruppen der Polyole B zu einem Anteil von 60 bis 95 % neutralisiert sind.
2. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente A Polydiene mit mindestens zwei Hydroxylgruppen eingesetzt werden.
3. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente A Polydiene enthaltend Bausteine abgeleitet von Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, Chloropren und/oder Cyclopentadien eingesetzt werden.
4. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente A Polybutadiendiole eingesetzt werden.
5. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente B Diole mit mindestens einer Säuregruppe eingesetzt werden.
6. Lagerstabile Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente C aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von Polydienen A, die mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, Polyolen B, die mindestens eine Säuregruppe tragen, und multifunktionellen Isocyanaten C zu einem Präpolymeren, Dispersion dieses Präpolymeren in Wasser und anschließende Reaktion mit Kettenverlängerungsmitteln D, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Säuregruppen der Polyole B zu einem Anteil von 60 bis 95 % neutralisiert sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Neutralisation der Säuregruppen des Polyols B vor der Zugabe der Isocyanate C vorgenommen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Präpolymer in Wasser mit einer Temperatur von 60 bis 95 °C dispergiert wird.
10. Verwendung von wäßrigen Polyurethandispersionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungsmitteln.
11. Elastische Beschichtungen, herstellbar durch Beschichten von steifen oder flexiblen Substraten mit Beschichtungsmitteln, die eine wäßrige Polyurethandispersion nach Anspruch 1 enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 5622

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 965 195 A (MUELLER HANNS-PETER ET AL) 12. Oktober 1999 (1999-10-12) * Beispiele 1,2,6 * * Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 7, Zeile 38 *	1,5-7, 10,11	C08G18/69 C08G18/08 C08G18/12 C09D175/14
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199252 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1992-427929 XP002179924 & JP 04 323292 A (SAN SUTA GIKEN KK), 12. November 1992 (1992-11-12) * Zusammenfassung *	1-3,5-7, 10,11	
D,A	FR 2 776 662 A (ATOCHEM ELF SA) 1. Oktober 1999 (1999-10-01) * Seite 2, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 17 * * Beispiel A *	1-8,10, 11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C08J C09D
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	11. Oktober 2001	Neugebauer, U	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/92 (P44C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 5622

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5965195	A	12-10-1999	DE	19653585 A1	25-06-1998
			BR	9706380 A	08-06-1999
			CA	2225229 A1	20-06-1998
			EP	0849298 A1	24-06-1998
			JP	10183060 A	07-07-1998
			US	6172126 B1	09-01-2001
<hr/>					
JP 4323292	A	12-11-1992	KEINE		
<hr/>					
FR 2776662	A	01-10-1999	FR	2776662 A1	01-10-1999
			AU	2843399 A	18-10-1999
			BR	9904914 A	20-06-2000
			EP	0986592 A1	22-03-2000
			WO	9948941 A1	30-09-1999
<hr/>					

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82